



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 57/04, 51/48		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/23573
			(43) Date de publication internationale: 4 juin 1998 (04.06.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02092 (22) Date de dépôt international: 20 novembre 1997 (20.11.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/14397 25 novembre 1996 (25.11.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FAUCONET, Michel [FR/FR]; 7, impasse des Noyers, F-57730 Valmont (FR). ESCH, Marc [FR/FR]; 23, rue Goethe, F-57800 Freyming Merlebach (FR). LAURENT, Denis [FR/FR]; 2, rue du Missouri, F-57500 Saint-Avoid (FR). (74) Mandataire: RIEUX, Michel; Elf Atochem S.A., Dépt. Pro- priété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: PURIFICATION OF ACRYLIC ACID OBTAINED BY CATALYTIC OXIDATION OF PROPYLENE

(54) Titre: PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION CATALYTIQUE DU PROPYLENE

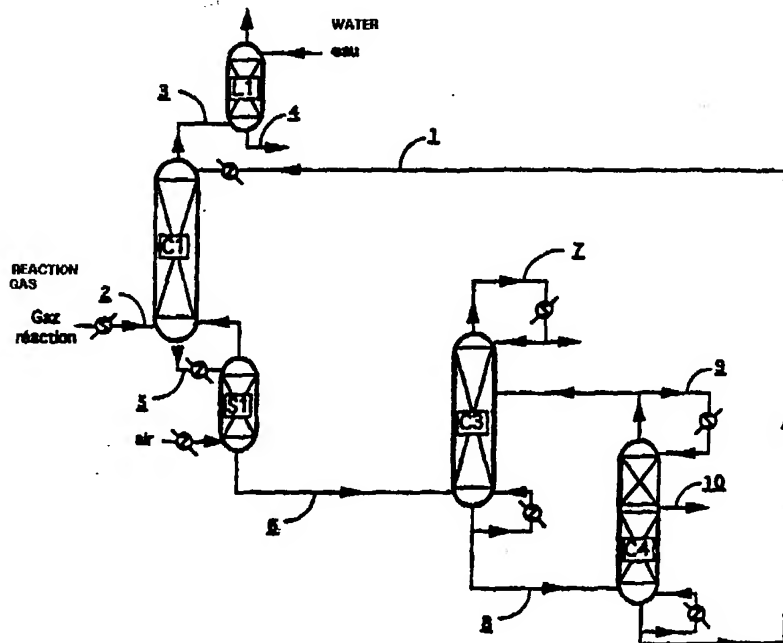
(57) Abstract

The method consists in extracting acrylic acid by countercurrent filtration washing of reaction gases by at least a hydrophobic absorbing heavy solvent, then recuperating the purified acrylic acid from the solution obtained at the end of this extracting step. As hydrophobic absorbing heavy solvent at least a hydrophobic aromatic compound is used having: a boiling point under atmospheric pressure between 260 °C and 380 °C; a crystallisation temperature less than 35 °C and a viscosity less than 10 mPa.s in a range of temperature between 30-80 °C.

(57) Abrégé

Conformément à ce procédé, on extrait l'acide acrylique par lavage à contre-courant des gaz de réaction par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, puis on récupère l'acide acrylique purifié à partir de la solution obtenue à l'issue de cette étape d'extraction.

On utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique hydrophobe, ayant: un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260 °C et 380 °C; une température de cristallisation inférieure à 35 °C; et une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80 °C.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	RS	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PURIFICATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE OBTENU PAR OXYDATION
CATALYTIQUE DU PROPYLENE

La présente invention concerne la purification de l'acide acrylique.

5 La principale voie de synthèse d'acide acrylique utilisée industriellement aujourd'hui est l'oxydation catalytique du propylène, qui génère intermédiairement l'acroléine. Cette réaction, qui a lieu en phase gazeuse, génère un flux gazeux contenant principalement, outre
10 l'acide acrylique, des gaz incondensables : propylène non converti, azote, monoxyde et dioxyde de carbone, des composés organiques "légers", c'est-à-dire dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'acide acrylique : vapeur d'eau, acroléine non convertie, impuretés fabriquées
15 par des réactions secondaires: formaldéhyde, acide acétique, et enfin, des composés lourds : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde, etc...

Les procédés de purification de ce gaz réactionnel, décrits dans la littérature, consistent à
20 condenser ce mélange et à extraire les composés organiques par lavage à contre-courant à l'aide d'eau ou de solvants lourds.

Les procédés utilisant une absorption par l'eau présentent l'inconvénient d'extraire de manière peu sélective
25 la quasi-totalité des produits organiques présents dans le mélange gazeux. La purification de la solution aqueuse ainsi constituée nécessite des séparations difficiles et coûteuses, par distillation et/ou extraction.

Dans le brevet français n° 1 558 432, est décrit
30 un procédé qui consiste à absorber les composés organiques contenus dans le gaz de réaction à l'aide d'esters d'acides aliphatiques ou aromatiques à points d'ébullition élevés, ou de phosphate de tributyle ou de tricrésyle. A l'issue de cette étape d'absorption, les légers (acroléine,
35 formaldéhyde) sont éliminés en tête d'une première colonne de distillation, et une deuxième colonne de distillation permet d'obtenir, en tête, une solution aqueuse d'acide

acrylique plus concentrée que dans l'art antérieur. Toutefois, la purification ultérieure de la solution obtenue, qui contient encore de l'acide acétique et de l'eau, nécessite encore des séparations coûteuses.

5 Le procédé décrit dans le brevet français n° 2 002 126 apporte une amélioration, grâce à l'utilisation d'un mélange de fractions de points d'ébullition élevés, récupéré en pied des colonnes de purification des esters fabriqués à partir de l'acide acrylique, contenant
10 principalement des maléates, acides polyacryliques, polyacrylates. Ce procédé permet de débarrasser en une seule étape, en tête d'une colonne de distillation, la plus grande part des composés de points d'ébullition faibles, tels que l'acroléine, le formaldéhyde, l'eau et l'acide
15 acétique. Toutefois, ce procédé de fabrication d'esters acryliques est mal adapté à la production d'acide acrylique pur, notamment à cause de la présence, dans le mélange d'acide acrylique brut initial, des dérivés d'estérification recyclés à l'étape d'absorption.

20 Une amélioration est apportée dans le procédé utilisant une extraction à l'aide de solvants lourds hydrophobes, tel que décrit dans les brevets français n° 2 146 386, allemand n° 4 308 087 et européen n° 706 986, qui permet d'obtenir, à l'issue de l'étape d'extraction, une
25 solution anhydre et débarrassée d'une partie substantielle des produits organiques légers qui constituaient le mélange gazeux initial (acroléine, formaldéhyde, acide acétique), facilitant ainsi sensiblement la purification ultérieure de l'acide acrylique.

30 Dans le brevet français n° 2 146 386, est décrite l'utilisation d'un solvant hydrophobe ayant une température d'ébullition supérieure à 170°C sous pression atmosphérique et une viscosité inférieure à 10 cSt dans un intervalle de température de 30-80°C, et, en particulier, l'utilisation
35 d'un mélange de diphenyle (DP) et diphenyléther (DPO) comme solvant d'absorption, avec notamment, environ 25% en poids de DP et 75% en poids de DPO. Ce mélange forme un

eutectique (à une concentration massique de 26,5% de DP et 73,5% de DPO) qui présente l'avantage d'avoir un point de solidification ($S = 12^{\circ}\text{C}$) plus bas que le DPO seul ($F = 27^{\circ}\text{C}$).

5 Il est bien connu que la distillation de monomères acryliques, et en particulier de l'acide acrylique, qui polymérisent facilement sous l'action de radicaux formés par exemple par effet thermique, nécessite de mettre en oeuvre des inhibiteurs de polymérisation, particulièrement pendant
10 les étapes de distillation. Les composés typiquement utilisés dans ce but sont, par exemple, les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone ou l'éther méthylique de l'hydroquinone (p-méthoxyphénol), ou la phénothiazine et ses dérivés, ou les dérivés de la famille des thiocarbamates, ou
15 les composés à groupements nitroso, ou les quinones, ou encore les amines aromatiques.

Dans les exemples du brevet français n° 2 146 386, l'inhibiteur mis en jeu est la phénothiazine. Malheureusement, l'application du procédé décrit selon ce
20 brevet entraîne un encrassement des équipements de distillation par des impuretés polymériques, qui finissent par provoquer des bouchages de l'installation.

Pour réduire ce problème, le brevet allemand n° 4 308 087 décrit l'utilisation d'un solvant d'absorption
25 constitué par le mélange eutectique de DP et DPO, et du diméthylphtalate (DMP), à une teneur de 0,1 à 25% en poids dans le mélange total.

Le brevet européen n° 706 986 décrit dans ses exemples l'utilisation du mélange eutectique DP + DPO et d'un
30 mélange de 80% en poids de ce binaire + 20% en poids de DMP.

Les mélanges utilisant le DMP présentent deux inconvénients majeurs :

- le DMP est nettement moins hydrophobe que le mélange DP + DPO. En présence de 10% en poids d'acide
35 acrylique dans le solvant (conditions approximatives du procédé), la solubilité de l'eau dans le mélange DP + DPO est d'environ 0,1% en poids contre environ 4% pour

le DMP. Or, la présence d'eau dans le procédé est inévitable, puisque cette impureté est générée dans la réaction initiale d'oxydation du propylène conduisant à l'acide acrylique. Il s'ensuit que le flux récupéré en pied de colonne d'absorption est beaucoup plus riche en eau et en acide acétique puisque l'eau, par affinité, augmente l'absorption de l'acide acétique dans le flux de solvant, ce qui complique les purifications ultérieures. Ce désavantage se retrouve naturellement dans le procédé décrit dans le brevet français n° 2 196 986, qui décrit l'utilisation d'esters carboxyliques en tant que solvants d'absorption, puisque selon ce procédé, l'acide acétique et l'eau sont absorbés en même temps que l'acide acrylique ;

- en présence d'eau, le DMP subit une réaction secondaire d'hydrolyse, favorisée par le niveau thermique de l'étape d'absorption. Cette réaction parasite conduit à la formation d'impuretés nouvelles, comme l'anhydride phthalique et le méthanol, qui réagit avec l'acide acrylique pour former l'ester (acrylate de méthyle) correspondant. Outre les difficultés supplémentaires liées à la séparation de ces impuretés, cette réaction d'estérification génère une perte d'acide acrylique.

Le même désavantage, lié à la réaction parasite d'hydrolyse du solvant, existe pour tous les composés hydrolysables, en particulier ceux de la famille des esters. Le procédé décrit dans le brevet n° 2 196 986, qui revendique l'utilisation, comme solvants d'absorption, d'esters carboxyliques lourds ayant un point de fusion inférieur à 30°C et un point d'ébullition supérieur à 160°C, présente donc ce même inconvénient.

Un autre inconvénient du mélange DP + DPO est le fait qu'il soit constitué de deux composés différents, qui possèdent une température d'ébullition légèrement différente :

- DP : Eb = 255°C sous pression atmosphérique,
- DPO : Eb = 258°C sous pression atmosphérique.

Dans un procédé tel que décrit dans les brevets français n° 2 146 368 et allemand n° 4 308 087, le solvant lourd hydrophobe est recyclé à l'étape d'absorption, après élimination des impuretés légères absorbées, récupération de l'acide acrylique, purge des composés lourds intermédiaires (dont la température d'ébullition est comprise entre celle du solvant et celle de l'acide acrylique), et purge des composés lourds (impuretés et inhibiteurs de polymérisation qui ont un point d'ébullition supérieur à celui du solvant).

L'élimination des composés lourds intermédiaires et des composés plus lourds que le solvant peut être réalisée par lavage à l'eau ou par distillation.

Le premier procédé présente l'inconvénient de générer un effluent aqueux riche en pollution organique, dont le solvant présent à sa limite de solubilité dans l'eau. Par ailleurs, certains constituants peu solubles dans l'eau sont imparfaitement éliminés par cette méthode, et peuvent s'accumuler dans la boucle du solvant recyclé.

Pour éviter un phénomène d'accumulation de ces stabilisants, qui sont introduits de manière continue dans les colonnes de distillation, le recyclage du solvant à l'étape d'absorption nécessite la purge d'une quantité d'inhibiteurs au moins égale à celle qui est introduite dans les colonnes. La plupart des inhibiteurs efficaces pour la purification des monomères sensibles à la polymérisation possédant une structure aromatique qui les rend très peu solubles dans l'eau, ce procédé par lavage à l'eau ne convient pas à leur élimination.

Le second procédé d'élimination des impuretés lourdes par distillation, tel que décrit dans le brevet français n° 2 146 386, nécessite deux étapes distinctes, qui sont mises en oeuvre après celle de la séparation de l'acide acrylique :

- une étape de distillation des impuretés lourdes intermédiaires (à point d'ébullition compris entre celui de l'acide acrylique et celui du solvant), dans

laquelle on sépare, en tête d'une colonne, un mélange contenant les impuretés intermédiaires, dont la principale est l'anhydride maléique. L'inconvénient principal de cette séparation est que, pour atteindre une pureté suffisante de l'acide acrylique distillé dans la colonne de purification précédente, c'est-à-dire débarrassée de ses impuretés lourdes, on doit accepter qu'une partie de ce monomère se retrouve en fond de ladite colonne de purification. Dans la colonne de séparation des impuretés lourdes intermédiaires, l'acide acrylique contenu dans ce flux est éliminé avec les impuretés en question, engendrant une perte coûteuse. Le procédé décrit dans la demande de brevet français n° 95-08672 déposée le 18 juillet 1995 au nom de la Société déposante apporte une amélioration à ce problème, grâce à l'élimination des impuretés lourdes intermédiaires dans un flux soutiré latéralement dans la colonne, et la récupération, dans le but d'être recyclé, de l'acide acrylique dans le flux de tête de cette même colonne. Toutefois, les procédés décrits dans ces deux brevets (FR 2 146 386 et demande française n° 95-08672) présentent l'inconvénient, lorsque le solvant utilisé est un mélange de DP et de DPO, de provoquer un enrichissement progressif en composé le plus lourd (DPO) du solvant circulant dans la boucle de purification, à cause de la différence des températures d'ébullition des deux constituants. Pour maintenir une composition constante du solvant circulant dans la boucle de purification, afin de maintenir une efficacité d'absorption régulière et une température constante dans les colonnes, on est donc contraint de faire un ajout de la quantité adéquate du composé le plus léger (DP), ce qui représente une opération compliquée et coûteuse.

Ce type d'inconvénient est encore plus gênant dans le cas de l'utilisation d'un mélange de DP + DPO et de DMP, tel que décrit dans le brevet allemand n° 4 308 087, puisque ce procédé revient à ajouter une troisième composé qui possède une température d'ébullition différente (DMP : Eb = 284°C).

- une étape de séparation des impuretés lourdes, dans laquelle on élimine les composés à température d'ébullition supérieure à celle du solvant en pied d'une colonne de distillation ou d'un évaporateur. Cette étape est particulièrement coûteuse en énergie, puisqu'elle nécessite de distiller un solvant à point d'ébullition élevé. Le principal objectif de cette étape est d'éliminer les inhibiteurs de polymérisation, qui sont introduits de manière continue dans chacune des colonnes et doivent être purgés pour éviter leur accumulation dans la boucle de solvant à recycler. Les stabilisants efficaces pour la purification des monomères acryliques, comme l'acide acrylique, présentent des points d'ébullition supérieurs à celui des constituants du mélange DP + DPO, et ne peuvent par conséquent être éliminés qu'en pied de l'équipement de distillation.

Enfin, un dernier inconvénient du mélange DP + DPO est que ce mélange liquide se solidifie à la température de +12°C, ce qui nécessite, pour éviter tout figeage lorsque la température extérieure est plus basse, de réchauffer les conduites, appareillages et bacs de stockage véhiculant le solvant avant recyclage à l'étape d'absorption. Compte tenu des quantités importantes de solvant nécessaires pour absorber l'acide acrylique, cet inconvénient peut présenter des coûts d'investissement et d'énergie non négligeables.

Compte tenu de ces divers inconvénients, liés à l'utilisation des solvants revendiqués dans l'art antérieur,

la Société déposante a recherché d'autres solvants hydrophobes, ne présentant pas ces difficultés, pour l'absorption de l'acide acrylique.

De manière surprenante, la Société déposante a
5 découvert que le ditolyléther sous la forme d'un isomère seul ou d'un mélange d'isomères, utilisé comme solvant hydrophobe aromatique pour l'absorption de l'acide acrylique, améliore les séparations des impuretés contenues dans le mélange réactionnel. En outre, il est apparu lors des
10 expérimentations que certains stabilisants phénoliques plus légers que ce solvant présentaient une activité inhibitrice de polymérisation meilleure que les inhibiteurs décrits dans l'art antérieur (comme la phénothiazine dans le brevet français n° 2 146 386). En outre, ces composés peuvent être
15 éliminés efficacement, en une seule étape moins coûteuse en énergie au lieu de deux étapes, avec les composés lourds intermédiaires.

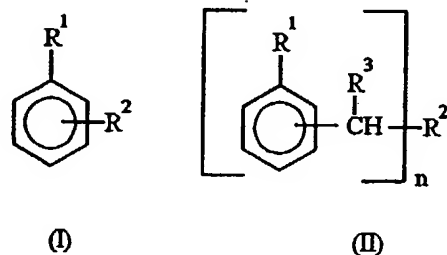
De façon plus générale, l'utilisation pour l'absorption de l'acide acrylique de solvants aromatiques
20 hydrophobes à température d'ébullition supérieure à 260°C, et de manière préférentielle en combinaison avec une purification de ce monomère en présence d'inhibiteurs de polymérisation plus légers que le solvant améliore nettement la séparation des impuretés.

25 La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation catalytique du propylène, suivant lequel on extrait l'acide acrylique par lavage à contre-courant des gaz de réaction par au moins un solvant lourd d'absorption
30 hydrophobe, puis on récupère l'acide acrylique purifié à partir de la solution obtenue à l'issue de cette étape d'extraction, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique hydrophobe, ayant :

- 35 - un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260 et 380°C, de préférence entre 270 et 320°C ;

- une température de cristallisation inférieure à 35°C, de préférence inférieure à 0°C ; et
- une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

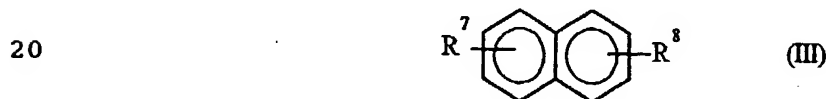
5 Le composé aromatique hydrophobe est notamment choisi parmi ceux représenté par les formules générales (I) ou (II) :



dans lesquelles :

- 10 - R¹ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou cycloalkyle ;
- R² représente alkyle en C₃-C₈, cycloalkyle, -O-R⁴ (avec R⁴ représentant alkyle en C₃-C₈ ou cycloalkyle), -O-Ph-(R⁵)-R⁶ ou -Ph-(R⁵)-R⁶ (avec R⁵ et R⁶ représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C₁-C₄) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- 15 - R³ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- n vaut 1 ou 2 ;

et ceux représentés par la formule générale (III) :



dans laquelle :

- R⁷ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ; et
- R⁸ représente alkyle en C₁-C₄.

De manière préférentielle, on choisit dans cette famille le ditolyléther sous la forme d'un isomère seul ou d'un mélange d'isomères, lequel présente les avantages suivants :

- 5 - un seul constituant (pas de problème de séparation par distillation) ;
- séparations facilitées des légers (principalement acide acétique) dans l'étape d'absorption-stripping et des lourds dans les colonnes suivantes ;
- 10 - point de figeage très bas (-54°C), ce qui évite tout problème de cristallisation par temps froid.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement intéressant de la présente invention, on conduit la purification de l'acide acrylique après l'étape
15 d'extraction en présence, lorsque des distillations sont en jeu, d'un inhibiteur de polymérisation ou d'un mélange d'inhibiteurs de polymérisation, plus léger que le solvant d'absorption, en particulier présentant un écart de point d'ébullition supérieur à 15°C , de préférence supérieur à
20 20°C , avec ledit solvant d'absorption. Ces inhibiteurs sont également appelés ci-après "inhibiteurs de polymérisation légers". On peut citer, à titre d'exemples de ces inhibiteurs légers, le p-méthoxyphénol, le 2,6-ditertiobutyl p-crésol et le 2,4-diméthyl 6-tertiobutyl phénol.

25 Le procédé de purification de l'acide acrylique selon l'invention est par ailleurs avantageusement caractérisé par le fait :

- que l'on conduit, dans une colonne de distillation (C3), une distillation du flux obtenu en
30 pied de la colonne d'extraction (C1) dans laquelle est effectuée l'extraction de l'acide acrylique par lavage à contre-courant des gaz de réaction par le ou les solvants lourds hydrophobes, ledit flux contenant le (ou les) solvant(s) lourd(s) d'extraction, l'acide
35 acrylique recherché et des impuretés, principalement des impuretés dont les températures d'ébullition sont supérieures à celle de l'acide acrylique, ladite

distillation étant effectuée dans des conditions telles que l'on obtienne un flux très pur d'acide acrylique en tête de ladite colonne (C3), en laissant passer de l'acide acrylique en pied ;

- 5 - que l'on envoie le flux de pied de la colonne (C3) en alimentation dans la partie inférieure d'une colonne de distillation (C4) de laquelle on soutire latéralement, sur un plateau situé entre l'alimentation et la tête de colonne, un flux riche en anhydride maléique et
10 impuretés à températures d'ébullition situées entre celle de l'acide acrylique et celle dudit solvant lourd ou du plus léger desdits solvants lourds utilisés en mélange ;
- que l'on distille, en tête de la colonne (C4), un flux
15 riche en acide acrylique, lequel peut avantageusement être renvoyé sur la colonne (C3) ; et
- qu'on récupère, en pied de ladite colonne (C4), un flux contenant dudit (ou desdits) solvant(s) lourd(s) et des impuretés lourdes dont les températures d'ébullition
20 sont supérieures à celle dudit solvant lourd ou du plus léger desdits solvants lourds utilisés en mélange, flux que l'on recycle en tête de la colonne (C1) pour l'extraction de l'acide acrylique contenu dans les gaz de réaction,
- 25 ledit ou lesdits solvants lourds hydrophobes d'absorption étant tels que définis ci-dessus dans le cadre de la présente invention.

Avant d'adresser à la colonne (C3) le flux obtenu en pied de la colonne (C1), on peut avantageusement
30 débarrasser ledit flux d'une partie de ses impuretés résiduelles légères, telles que l'acide acétique et l'eau, en tête d'une colonne (S1), qui peut fonctionner comme une colonne de distillation classique équipée d'un rebouilleur en pied, ou comme une colonne de stripping alimentée en pied
35 par un gaz (air, gaz inerte ou mélange gazeux incondensé récupéré en tête de colonne (C1), ou leur combinaison). De manière préférentielle, le flux gazeux obtenu en tête de

colonne (S1), qui contient encore de l'acide acrylique, est renvoyé dans la colonne (C1).

Conformément à des modes de réalisation particuliers du procédé selon la présente invention :

- 5 - on envoie le flux obtenu en pied de la colonne (C1), le cas échéant en pied de la colonne (S1), sur un plateau situé dans la moitié inférieure de la colonne (C3), et on recherche le point de fonctionnement de ladite colonne (C3) de façon à obtenir :
 - 10 - en tête, un flux composé :
 - majoritairement, soit au moins 95% en poids, d'acide acrylique ;
 - le reste étant constitué par les composés lourds : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde et traces du (ou des) solvant(s) lourd(s) d'extraction ; et
 - 15 - en pied, un flux composé de :
 - majoritairement, soit au moins 95% en poids, du (ou des) solvant(s) lourd(s) et des impuretés lourdes ;
 - 20 - le reste étant constitué par de l'acide acrylique ;
- on soutire latéralement de la colonne (C4) le flux riche en anhydride maléique, impuretés lourdes et éventuellement inhibiteurs de polymérisation légers, sur un plateau intermédiaire, situé au-dessus de l'alimentation entre le quart inférieur et le quart supérieur de cette colonne, à une température choisie de façon à obtenir un flux d'une concentration au moins égale à 20% en poids en impuretés à températures d'ébullition comprises entre celle de l'acide acrylique et celle du solvant ou du plus léger des solvants utilisés en mélange ;
- 25
- 30

- on envoie le flux distillé en tête de la colonne (C4), qui contient :
 - majoritairement, soit au moins 90% en poids, d'acide acrylique ;
 - 5 - le reste étant constitué par des impuretés à températures d'ébullition supérieures ;
- dans la colonne (C3), au niveau de l'alimentation principale de cette colonne ou, de manière avantageuse, à un niveau situé au-dessus de cette alimentation ; et
- 10 - avant de recycler en tête de la colonne (C1) le flux obtenu en pied de colonne (C4), on débarrasse ledit flux ou une partie dudit flux de ses impuretés lourdes à températures d'ébullition supérieures à celle du ou des solvants, par exemple par des techniques de
 - 15 distillation ou extraction à l'aide d'un solvant, utilisées éventuellement en complément d'un traitement thermique de dissociation mettant en jeu ou non un catalyseur.

Conformément à des modes de réalisation
20 particuliers de la présente invention, on conduit la distillation :

- dans la colonne (C3), sous une pression de $2,66 \times 10^3 - 3,33 \times 10^4$ Pa (20 - 250 mmHg), à une température de tête de 40 - 120°C et à une température de pied de 120 -
25 230°C ; et
- dans la colonne (C4), sous une pression de $2,66 \times 10^3 - 3,33 \times 10^4$ Pa (20 - 250 mmHg), à une température de tête de 40 - 120°C, à une température de pied de 120 - 230°C et à une température de soutirage latéral de 40 -
30 180°C.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les pourcentages sont donnés en poids. On a

utilisé des colonnes de distillation qui sont installées selon la schéma de la Figure unique du dessin annexé et dont les caractéristiques sont indiquées ci-après. Dans le texte relatif à la description de ces exemples, on numérote les
5 plateaux des colonnes à partir de la tête de colonne (plateau 0) jusqu'en pied de colonne (plateau n).

• Colonne C1 :

Cette colonne, de 3 m de hauteur et de 38 mm de diamètre, garnie d'éléments de remplissage de type
10 "multiknit", est alimentée :

- en tête, par un courant (1) de solvant d'absorption, pur ou récupéré en pied de colonne (C4) ; et
- en pied, par le courant (2) de gaz réactionnel d'oxydation catalytique du propylène, préalablement
15 refroidi à la température désirée.

En tête de colonne (C1), on obtient un flux (3) riche en composés légers (gaz incondensables, acroléine, formaldéhyde, eau, et acide acétique).

Le flux gazeux (3) est lavé par de l'eau introduite
20 à contre-courant dans une colonne de lavage (L1). Un bilan analytique des composés organiques présents dans le flux (3) est réalisé sur le flux (4) obtenu en pied de colonne (L1).

• Colonne S1

Le but de la colonne (S1) est d'éliminer les
25 composés légers présents dans le pied de la colonne (C1) (eau, acide acétique, acroléine,...). Cette colonne, de hauteur 1 m et de diamètre 38 mm, est garnie d'éléments de remplissage de type multiknit. Elle est alimentée en tête par le flux de pied de colonne C1, qui peut être
30 préalablement réchauffé à travers un échangeur, et en pied par un débit contrôlé d'air, dont la température est régulée en passant à travers un échangeur. Le flux gazeux obtenu en tête de colonne (S1) est envoyé dans la colonne (C1), au

niveau de l'alimentation des gaz réactionnels dans cette dernière.

En pied de colonne (S1), le flux (6) récupéré constitue une solution dans le solvant d'absorption de l'acide acrylique avec une faible partie des impuretés légères (acide acétique) et des impuretés lourdes présentes initialement dans le gaz réactionnel issus du réacteur d'oxydation : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde, composés d'addition sur l'acide acrylique, inhibiteurs.

Les colonnes (C1), (S1) et (L1) fonctionnent sous pression atmosphérique.

• Colonne C3 :

Cette colonne adiabatique, garnie de 12 plateaux perforés, d'efficacité 9 plateaux théoriques, est alimentée en fond de colonne par le flux (6) obtenu en pied de colonne (S1). La colonne est équipée en partie inférieure d'un bouilleur à thermosiphon chauffé électriquement. Une partie du distillat (7) récupéré, après condensation dans un réfrigérant refroidi à 18°C, est recyclée en tête de colonne pour assurer le reflux. Une injection d'inhibiteur de polymérisation, en solution dans l'acide acrylique, est assurée en tête de condenseur. L'ensemble fonctionne sous un vide régulé à $1,33 \times 10^4$ Pa (100 mm Hg).

• Colonne C4 :

Cette colonne est constituée de 9 plateaux perforés avec surverse. L'alimentation, par un flux (8) obtenu en pied de colonne (C3), est envoyée en pied de cette colonne, au niveau du bouilleur à thermosiphon chauffé par résistances électriques. Une partie du distillat (9) condensé est renvoyée en tête de colonne pour assurer le reflux. Au niveau du 5ème plateau, un système permet de soutirer en (10) une partie de la phase liquide condensée. Ce système est muni d'une vanne dont l'ouverture est

commandée automatiquement lorsque la température mesurée sur ce plateau atteint la consigne de température fixée.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans les 5 exemples, les pourcentages des proportions sont en poids.

EXEMPLES

EXEMPLE 1 :

Le mélange gazeux réactionnel (2) obtenu en sortie de réacteurs d'oxydation catalytique du propylène est 10 refroidi à travers un échangeur à une température de 160°C, puis envoyé, à un débit de 2160 g/h, en pied de la colonne (C1). Au même niveau, la colonne C1 reçoit le flux gazeux provenant de la tête de colonne S1.

A contre-courant, on alimente en tête de 15 colonne (C1) (flux 1) 3680 g/h de ditolyléther à une température de 50°C. Le ditolyléther mis en oeuvre se présente sous la forme du mélange d'isomères ayant la composition suivante :

20	. 2,2'-diméthyl-diphényl éther (ortho-ortho)	1,9%
	. 2,3'-diméthyl-diphényl éther (ortho-méta)	24,8%
	. 2,4'-diméthyl-diphényl éther (ortho-para)	14,0%
	. 3,3'-diméthyl-diphényl éther (méta-méta)	30,0%
	. 3,4'-diméthyl-diphényl éther (méta-para)	24,9%
	. 4,4'-diméthyl-diphényl éther (para-para)	4,5%

25 Le mélange liquide recueilli en pied de colonne (C1) (5) est ensuite envoyé en tête de la colonne (S1), à une température régulée à 120°C.

En pied de colonne (S1), on introduit un débit d'air de 580 l/h à une température de 50°C. Le flux gazeux 30 sortant en tête de colonne (S1) est envoyé en pied de colonne (C1), au niveau d'alimentation des gaz réactionnels dans cette colonne. Le mélange brut obtenu en pied de colonne (6) est constitué principalement d'acide acrylique (7,73%), du solvant d'absorption et de faibles quantités de

composés plus lourds que l'acide acrylique (anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde, ...). Dans ce milieu, la teneur en composés légers est particulièrement faible (acide acétique : 0,011% ; eau : 0,007%).

5 Après une première condensation du flux gazeux (3) sortant en tête de colonne (C1), les vapeurs incondensées sont envoyées en pied de la colonne de lavage à l'eau, à contre-courant du flux aqueux (2750 g/h). La solution aqueuse obtenue en pied de (L1) (4) titre 0,026% d'acide
10 acrylique et 0,345% d'acide acétique.

Dans ces conditions, les performances du système (C1)-(S1) sont telles que le taux d'absorption de l'acide acrylique atteint 99,8% et le taux d'élimination d'acide acétique 96,4%.

15 EXEMPLE 2 :

Un mélange brut (6) obtenu en pied de colonne (S1), contenant principalement, outre le solvant ditolyléther, 10,12% d'acide acrylique et 0,06% d'anhydride maléique est envoyé avec un débit de 1166 g/h en pied de la
20 colonne (C3), à une température de 90°C. La pression en tête de colonne (C3) est réglée à $1,33 \times 10^4$ (100 mmHg). Le chauffage du bouilleur est réglé de façon à maintenir une température de 170°C en pied de colonne (C3). La température mesurée en tête de colonne, au niveau du plateau
25 supérieur, est de 80,5°C. Une solution à 1,5% de p-méthoxyphénol dans l'acide acrylique est injectée à un débit de 20,2 g/h en tête du condenseur. Une partie du distillat (7), après condensation (115 g/h), est renvoyé en tête de la colonne. Le distillat recueilli (127 g/h)
30 présente une excellente pureté en composés plus lourds que l'acide acrylique (0,03% d'anhydride maléique, 0,017% de furfuraldéhyde, et moins de 0,001% de benzaldéhyde et de ditolyléther). Le flux (8) obtenu en pied de colonne (1058 g/h) est essentiellement constitué de ditolyléther, et titre

également 0,55% d'acide acrylique, 0,06% d'anhydride maléique.

EXEMPLE 3 :

Un flux (8) récupéré en pied de colonne (C3), qui
5 contient, outre le ditolyléther et les lourds, 0,145%
d'acide acrylique et 0,07% de p-méthoxyphénol, est envoyé
(1000 g/h) à une température de 160°C en pied de colonne
(C4), qui fonctionne sous une pression de $6,66 \times 10^3$ Pa
(50 mmHg). La température au niveau du bouilleur est
10 réglée à 191°C, et la température de consigne de soutirage
au niveau du 5^{ème} plateau est fixée à 140°C. Le produit
distillé en tête de colonne (1,45 g/h), destiné à être
renvoyé en alimentation de colonne (C3), est composé de
96,8% d'acide acrylique, 3,2% d'anhydride maléique et ne
15 contient aucune trace de solvant d'absorption. Le flux (10)
soutiré en soutirage latéral (0,6 g/h) contient 1,47%
d'acide acrylique, 54% d'anhydride maléique, 30% de solvant
d'absorption et 10,8% de p-méthoxyphénol. Enfin, le mélange
(1) obtenu en pied de colonne, destiné à être recyclé en
20 tête de colonne (C1), est principalement constitué du
solvant d'absorption et des produits lourds d'addition sur
l'acide acrylique, sans aucune trace d'acide acrylique
(inférieur à 0,005%) avec de faibles teneurs d'anhydride
maléique (0,019%).

25 On remarquera, dans cet exemple, que le taux
d'élimination de l'anhydride maléique dans le flux soutiré
latéralement dans la colonne atteint 57%, et que la perte
d'acide acrylique ne dépasse pas 0,6% de la teneur de ce
monomère dans le flux d'alimentation. En outre, le
30 soutirage latéral permet d'éliminer 10% du p-méthoxyphénol
présent dans l'alimentation de la colonne, et ainsi de
déconcentrer le solvant récupéré en pied de (C4), qui est
destiné à être recyclé en tête de (C1).

EXEMPLE 1-bis (comparatif) :

Dans les mêmes conditions que l'Exemple 1, on envoie, à une température de 50°C, 3930 g/h d'un solvant (1) constitué d'un mélange eutectique de diphényle (23,5%) et de diphényléther (73,5%) en tête de colonne C1, et en pied de cette même colonne, un gaz réactionnel issu d'une réaction catalytique d'oxydation du propylène. Ce mélange gazeux (2) est de composition identique à celle de l'Exemple 1, et alimente la colonne (C1) à la même température de 160°C. Cette colonne reçoit en outre, en pied, le flux gazeux issu de la tête de colonne (S1).

Le liquide obtenu en pied de colonne (C1) (5) alimente la colonne (S1) en tête de celle-ci, à une température de 120°C. En pied de colonne (S1), on envoie 600 l/h d'air préchauffé à 50°C.

Dans ces conditions, le mélange brut (6) obtenu en pied de colonne (S1) titre 5,76% d'acide acrylique, 0,01% d'acide acétique et 0,022% d'eau.

En tête de colonne (C1), le flux gazeux (3) est refroidi dans un réfrigérant, puis envoyé dans la colonne de lavage, qui reçoit en tête un débit de 2300 g/h d'eau. Le mélange (4) du condensat et du flux aqueux obtenu en pied de colonne de lavage titre 2,32% d'acide acrylique et 0,55% d'acide acétique.

Le taux d'élimination d'acide acétique dans l'ensemble (C1)-(S1) est de 95%, mais le taux d'absorption d'acide acrylique reste limité à 81,8% (soit une perte de 19,2%).

EXEMPLE 2-bis (comparatif) :

En pied de la colonne (C3), qui travaille sous une pression de $1,33 \times 10^4$ Pa (100 mmHg), on envoie, à une température de 90°C et avec un débit de 1164 g/h, un mélange de pied de colonne (S1) (6) contenant principalement le solvant, qui est un mélange eutectique composé de 73,5% de

diphényloxyde et 26,5% de diphényle, avec en outre 9,5% d'acide acrylique et 0,06% d'anhydride maléique. La température de pied de colonne est réglée à 160°C. Une solution de p-méthoxyphénol (1,5%) dans l'acide acrylique est injectée à un débit de 23,2 g/h en tête du condenseur. Une partie du distillat (7), après condensation (115 g/h), est renvoyée en tête de la colonne. Les teneurs principales en composés lourds dans le distillat recueilli (126 g/h) sont de 0,05% d'anhydride maléique, 0,03% de furfuraldéhyde et 0,02% de benzaldéhyde. Le flux (8) obtenu en pied de colonne (1064 g/h) est essentiellement constitué du solvant, et titre également 0,50% d'acide acrylique, 0,06% d'anhydride maléique.

Cet exemple montre que, pour une même concentration d'acide acrylique en pied de colonne, la composition en lourds dans le flux d'acide acrylique distillé est plus élevée que dans l'Exemple 2.

EXEMPLE 3-bis (comparatif)

En fond de colonne (C4), qui fonctionne sous une pression de $1,33 \times 10^4$ Pa (100 mmHg), on envoie 1000 g/h d'un mélange récupéré en pied de colonne (C3), constitué principalement du solvant lourd d'absorption (mélange eutectique de diphényle et diphényléther), d'acide acrylique (0,69%), d'anhydride maléique (0,06%), d'hydroquinone (0,04%), ainsi que de faibles teneurs de composés lourds d'addition sur la double-liaison de l'acide acrylique. Ce mélange est préchauffé à une température de 180°C avant d'être envoyé dans le bouilleur de la colonne. La température dans le bouilleur est réglée à 182°C. La température de consigne de soutirage du flux riche en composés lourds intermédiaires, au niveau du 5^{ème} plateau, est fixée à 135°C. On distille en tête de colonne, à une température de 84°C, un flux (6,4 g/h) constitué de 97,1% d'acide acrylique, 2,49% d'anhydride maléique et 0,07% de solvant d'absorption. Le flux soutiré latéralement au

niveau du 5^{ème} plateau (0,5 g/h) est composé de 62% d'anhydride maléique, 29% de solvant lourd d'absorption et 5,3% d'acide acrylique. Enfin, en pied de colonne, on soutire un mélange constitué essentiellement du solvant
5 lourd d'absorption et des composés lourds d'addition sur l'acide acrylique, ainsi que 0,02% d'acide acrylique, 0,016% d'anhydride maléique et 0,038% d'hydroquinone.

Dans ces conditions, la perte d'acide acrylique dans les flux (10) et (1) atteint 3,3% de la quantité de
10 monomère présente dans le flux (8) alimentant la colonne (C4). Le taux de réduction de l'anhydride maléique, soutiré latéralement, est de 48%. La totalité de l'inhibiteur hydroquinone se retrouve dans le flux de pied de (C4).

EXEMPLE 4 (comparatif) :

15 En fond d'une colonne (C4) fonctionnant dans des conditions identiques à celles de l'Exemple Comparatif 3-bis, on envoie 1000 g/h d'un flux constitué d'un mélange eutectique de diphenyle et de diphenyléther contenant 0,31% d'acide acrylique, 0,29% d'anhydride maléique et 0,073% de
20 p-méthoxyphénol. Le flux soutiré latéralement sur le plateau 5 (0,7 g/h), qui titre 55,5% d'anhydride maléique, ne contient que 0,28% de p-méthoxyphénol, et cet inhibiteur n'est présent qu'à l'état de traces (0,004%) dans le flux de tête (3,2 g/h). La quasi-totalité du p-méthoxyphénol est
25 dans le flux obtenu en pied de colonne (976,6 g/h), qui titre 0,074% de ce stabilisant.

On remarque dans cet exemple que, contrairement à l'Exemple Comparatif 3-bis réalisé en milieu ditolyléther, le taux d'élimination de l'inhibiteur p-méthoxyphénol dans le
30 flux de soutirage latéral est négligeable (0,3%), et ne suffit pas pour déconcentrer significativement en cet additif le solvant destiné à être recyclé en tête de (C1).

EXEMPLE 5 :

Dans cet exemple, on évalue comparativement l'efficacité de différents inhibiteurs de polymérisation dans les conditions de distillation de la colonne (C3).

5 Pour simuler la boucle de solvant qui est recyclée de nombreuses fois dans le procédé avec l'inhibiteur, les expériences ont été conduites avec recyclage total, dans le bac d'alimentation, des flux de tête et de pied de colonne préalablement rassemblés.

10 La colonne de distillation de hauteur 60 cm et de diamètre 38 mm, est équipée d'un garnissage de type multiknit et d'un bouilleur à thermosiphon chauffé par résistance électrique. Les essais sont réalisés sous une pression de $1,33 \times 10^4$ Pa (100 mmHg). La recette
15 d'alimentation (R1) de la colonne contient 4800 g d'un mélange composé de 10% d'acide acrylique et 0,05% de l'inhibiteur à tester, le complément étant le solvant, qui est le ditolyléther. On envoie ce mélange, préchauffé à travers un échangeur à une température de 100°C, à un débit
-20 de 1200 g/h, en pied de la colonne. La température dans le bouilleur est réglée à 170°C. La température de tête de colonne est de 83°C. Les vapeurs obtenues en tête de colonne sont condensées dans un réfrigérant vertical et le liquide condensé est recueilli dans une recette (R2). A
25 partir de cette recette (R2), une pompe renvoie une partie du liquide condensé en tête de la colonne, avec un taux de reflux/coulage de 2/1. Un ajout de 24 g/h de l'inhibiteur à tester, en solution à 1,5% dans l'acide acrylique, est réalisé en tête de réfrigérant, pour stabiliser l'acide
30 acrylique distillé. Le même débit de liquide est prélevé dans le flux sortant de la recette (R2) et éliminé de la boucle, pour maintenir un volume constant dans la boucle. Le flux de distillat restant est mélangé avec le flux obtenu en pied de colonne et renvoyé dans la recette d'alimentation
35 (R1). On calcule que, du fait de l'ajout de stabilisant frais dans le distillat, la teneur initiale d'inhibiteur

dans le flux d'alimentation (0,05%) augmente de 0,007% par heure.

Lorsque cette expérience est réalisée avec la phénothiazine comme inhibiteur, on observe, après 19 heures de fonctionnement, des dépôts polymériques bruns le long de la colonne et en tête de celle-ci, ainsi que dans la conduite renvoyant le reflux en tête de colonne. Ces dépôts ne cessent de s'accroître ensuite, jusqu'à un bouchage complet du garnissage après 65 heures de marche.

La même expérience, dans des conditions strictement identiques, a été réalisée avec des composés phénoliques relativement légers (dont le point d'ébullition est inférieur à 270°C). Les inhibiteurs suivants ont été testés indépendamment :

- le p-méthoxyphénol
- le 2,6-ditertiobutyl p-crésol
- le 2,4-diméthyl-6-tertiobutyl phénol

Dans les trois cas, aucune trace visible de dépôt n'a été observée à l'issue d'un temps de fonctionnement de 70 heures.

REVENDICATIONS

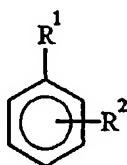
1 - Procédé de purification de l'acide acrylique obtenu par oxydation catalytique du propylène, suivant lequel on extrait l'acide acrylique par lavage à contre-courant des gaz de réaction par au moins un solvant lourd d'absorption hydrophobe, puis on récupère l'acide acrylique purifié à partir de la solution obtenue à l'issue de cette étape d'extraction, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme solvant lourd d'absorption hydrophobe, au moins un composé aromatique hydrophobe, ayant :

- un point d'ébullition sous pression atmosphérique compris entre 260°C et 380°C ;
- une température de cristallisation inférieure à 35°C ; et
- une viscosité inférieure à 10 mPa.s dans un intervalle de température de 30-80°C.

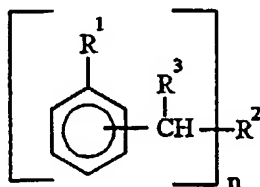
2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant un point d'ébullition compris entre 270°C et 320°C.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on choisit un composé aromatique hydrophobe ayant une température de cristallisation inférieure à 0°C.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'on choisit le ou les composés aromatiques hydrophobes parmi ceux représentés par les formules générales (I) ou (II) :



(I)

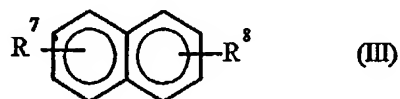


(II)

dans lesquelles :

- R^1 représente hydrogène, alkyle en C_1-C_4 ou cycloalkyle;
- R^2 représente alkyle en C_3-C_8 , cycloalkyle, $-O-R^4$ (avec R^4 représentant alkyle en C_3-C_8 ou cycloalkyle),
- 5 $-O-Ph-(R^5)-R^6$ ou $-Ph-(R^5)-R^6$ (avec R^5 et R^6 représentant chacun indépendamment hydrogène ou alkyle en C_1-C_4) (Ph représentant un noyau phénylique) ;
- R^3 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ; et
- n vaut 1 ou 2 ;

10 et ceux représentés par la formule générale (III)



dans laquelle :

- R^7 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ; et
- R^8 représente alkyle en C_1-C_4 .

15 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme composé aromatique hydrophobe, le ditolyléther sous la forme d'un isomère seul ou d'un mélange d'isomères.

20 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'on conduit la purification de l'acide acrylique après l'étape d'extraction en présence, lorsque des distillations sont en jeu, d'un inhibiteur de polymérisation ou d'un mélange d'inhibiteurs de polymérisation, plus léger que le solvant d'absorption, en

25 particulier présentant un écart de point d'ébullition supérieur à 15°C, de préférence supérieur à 20°C, avec ledit solvant d'absorption.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le ou les inhibiteurs de polymérisation sont

30 choisis parmi le p-méthoxyphénol, le 2,6-ditertiobutyl p-crésol et le 2,4-diméthyl 6-tertiobutyl phénol.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait :

- que l'on conduit, dans une colonne de distillation (C3), une distillation du flux (6) obtenu en pied de la colonne d'extraction (C1) dans laquelle est effectuée l'extraction de l'acide acrylique par lavage à contre-courant des gaz de réaction par le ou les solvants lourds hydrophobes, ledit flux (6) contenant le (ou les) solvant(s) lourd(s) d'extraction, l'acide acrylique recherché et des impuretés, principalement des impuretés dont les températures d'ébullition sont supérieures à celle de l'acide acrylique, ladite distillation étant effectuée dans des conditions telles que l'on obtienne un flux très pur d'acide acrylique (7) en tête de ladite colonne (C3), en laissant passer de l'acide acrylique en pied (8) ;
- 15 - que l'on envoie le flux de pied (8) de la colonne (C3) en alimentation dans la partie inférieure d'une colonne de distillation (C4) de laquelle on soutire latéralement, sur un plateau situé entre l'alimentation et la tête de colonne, un flux (10) riche en anhydride maléique et impuretés à températures d'ébullition situées entre celle de l'acide acrylique et celle dudit solvant lourd ou du plus léger desdits solvants lourds utilisés en mélange ;
- que l'on distille, en tête de la colonne (C4), un flux (9) riche en acide acrylique, lequel peut avantageusement être renvoyé sur la colonne (C3) ; et
- qu'on récupère, en pied de ladite colonne (C4), un flux (1) contenant dudit (ou desdits) solvant(s) lourd(s) d'extraction et des impuretés lourdes, dont les températures d'ébullition sont supérieures à celle dudit solvant lourd ou du plus léger desdits solvants lourds utilisés en mélange, flux que l'on recycle en tête de la colonne (C1) pour l'extraction de l'acide acrylique contenu dans les gaz de réaction,
- 35 ledit ou lesdits solvants lourds hydrophobes d'extraction étant tels que définis à l'une des revendications 1 à 5.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'on débarrasse le flux obtenu en pied de la colonne (C1) d'une partie de ses impuretés résiduelles légères, telles que l'acide acétique et l'eau, en tête d'une
5 colonne (S1), qui peut fonctionner comme une colonne de distillation classique équipée d'un rebouilleur en pied, ou comme une colonne de stripping alimentée en pied par un gaz, tel que l'air, un gaz inerte ou un mélange gazeux incondensé récupéré en tête de colonne (C1), ou leur combinaison, le
10 flux gazeux obtenu en tête de colonne (S1) qui contient encore de l'acide acrylique étant avantageusement renvoyé dans la colonne.

10 - Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que l'on envoie le flux (6) obtenu
15 en pied de la colonne (C1), le cas échéant en pied de la colonne (S1), sur un plateau situé dans la moitié inférieure de la colonne (C3), et que l'on recherche le point de fonctionnement de ladite colonne (C3) de façon à obtenir :

- en tête, un flux (7) composé :
20 - majoritairement, soit au moins 95% en poids, d'acide acrylique ;
- le reste étant constitué par les composés lourds : anhydride maléique, furfuraldéhyde, benzaldéhyde et traces du (ou des) solvant(s) lourd(s) d'extraction ;
25 et
- en pied, un flux (8) composé de :
- majoritairement, soit au moins 95% en poids, du (ou des) solvant(s) lourd(s) et des impuretés lourdes ;
- le reste étant constitué par de l'acide acrylique.

30 11 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé par le fait que l'on soutire latéralement de la colonne (C4) le flux (10) riche en anhydride maléique et impuretés lourdes sur un plateau intermédiaire, situé au-dessus de l'alimentation entre le quart inférieur et le
35 quart supérieur de cette colonne, à une température choisie de façon à obtenir un flux (10) d'une concentration au moins égale à 20% en poids en impuretés à températures

d'ébullition comprises entre celle de l'acide acrylique et celle du solvant d'extraction ou du plus léger des solvants utilisés en mélange.

12 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé par le fait que l'on envoie le flux (9) distillé en tête de la colonne (C4), qui contient :

- majoritairement, soit au moins 90% en poids, d'acide acrylique ;
 - le reste étant constitué par des impuretés à températures d'ébullition supérieures,
- à la colonne (C3), au niveau de l'alimentation principale de cette colonne ou à un niveau situé au-dessus de cette alimentation.

13 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé par le fait qu'avant de recycler en tête de la colonne (C1) le flux (1) obtenu en pied de colonne (C4), on débarrasse ledit flux ou une partie dudit flux (en 11) de ses impuretés lourdes à températures d'ébullition supérieures à celle du ou des solvants, par exemple par des techniques de distillation ou extraction à l'aide d'un solvant, utilisées éventuellement en complément d'un traitement thermique de dissociation mettant en jeu ou non un catalyseur.

14 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé par le fait qu'on conduit la distillation :

- dans la colonne (C3) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ - $3,33 \times 10^4$ Pa, à une température de tête de 40 - 120°C et à une température de pied de 120 - 230°C ; et
- dans la colonne (C4) sous une pression de $2,66 \times 10^3$ - $3,33 \times 10^4$ Pa, à une température de tête de 40 - 120°C, à une température de pied de 120 - 230°C, et à une température de soutirage latéral de 40 - 180°C.

1/1

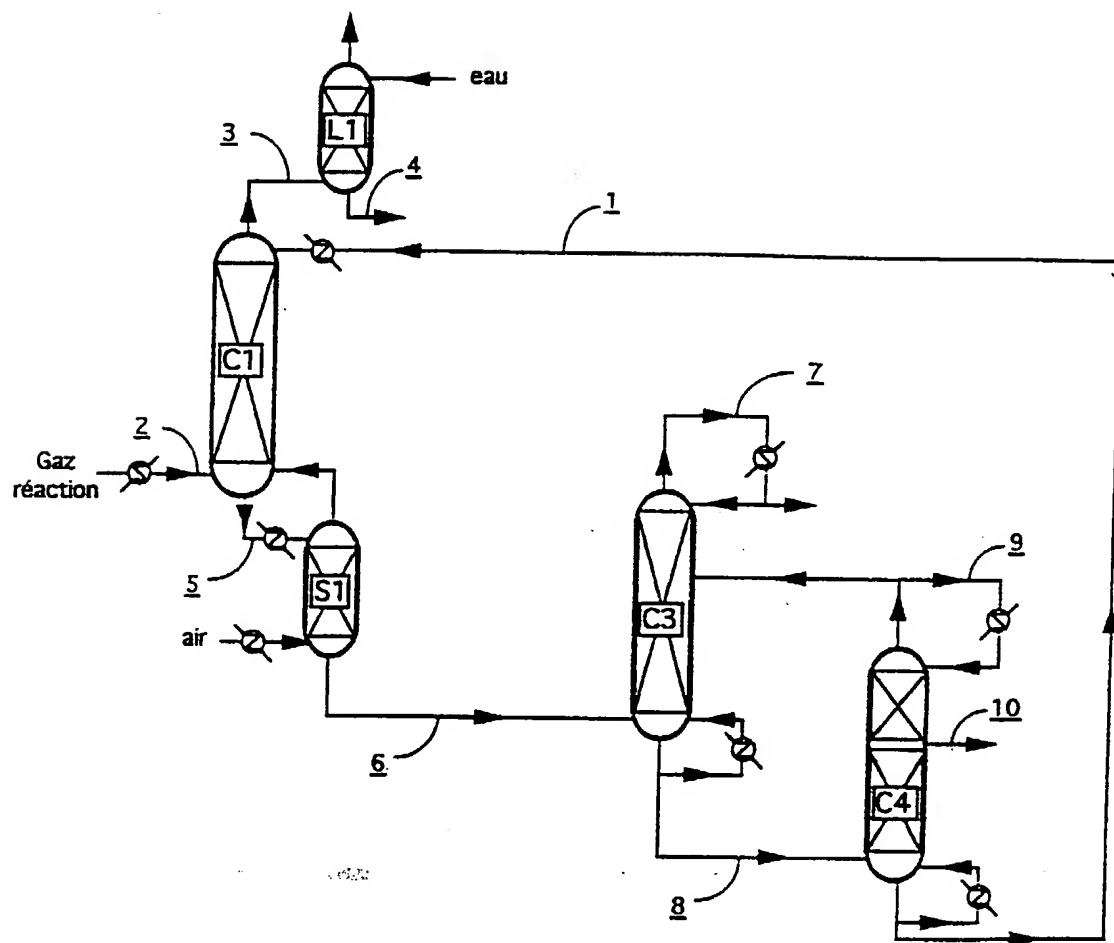


FIGURE UNIQUE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 97/02092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C57/04 C07C51/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 196 986 A (BASF) 22 March 1974 cited in the application see page 3, line 21 - line 25 see claim 1 see page 6 - page 7; example 1	1,2,8
X	DE 24 49 780 A (BASF) 29 April 1976 see page 3, line 22 - line 25 see page 6, line 10 - line 23 see claim 1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1998

Date of mailing of the international search report

02/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No

PCT/FR 97/02092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2196986 A	22-03-74	BE 803985 A	25-02-74
		CA 1001655 A	14-12-76
		CH 581598 A	15-11-76
		DE 2241714 A	28-03-74
		GB 1432190 A	14-04-76
		JP 1080029 C	25-01-82
		JP 49056915 A	03-06-74
		JP 56021010 B	16-05-81
		NL 7311516 A	26-02-74
		US 3868417 A	25-02-75
DE 2449780 A	29-04-76	JP 1243125 C	14-12-84
		JP 51070716 A	18-06-76
		JP 59006847 B	15-02-84
		US 4110370 A	29-08-78

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/02092

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C57/04 C07C51/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 196 986 A (BASF) 22 mars 1974 cité dans la demande voir page 3, ligne 21 - ligne 25 voir revendication 1 voir page 6 - page 7; exemple 1	1,2,8
X	DE 24 49 780 A (BASF) 29 avril 1976 voir page 3, ligne 22 - ligne 25 voir page 6, ligne 10 - ligne 23 voir revendication 1	1-4

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/03/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Klag, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den 3 Internationale No

PCT/FR 97/02092

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2196986 A	22-03-74	BE 803985 A	25-02-74
		CA 1001655 A	14-12-76
		CH 581598 A	15-11-76
		DE 2241714 A	28-03-74
		GB 1432190 A	14-04-76
		JP 1080029 C	25-01-82
		JP 49056915 A	03-06-74
		JP 56021010 B	16-05-81
		NL 7311516 A	26-02-74
		US 3868417 A	25-02-75
DE 2449780 A	29-04-76	JP 1243125 C	14-12-84
		JP 51070716 A	18-06-76
		JP 59006847 B	15-02-84
		US 4110370 A	29-08-78